Extended Irreversible Thermodynamicsの微視的理論(基研研究会「熱現象を扱う場の理論とその応用」,研究会報告)

一柳, 正和

Extended Irreversible Thermodynamicsの微視的理論

阪大・工・応物　一柳正和

§1　はじめに

自然界の階層性ということについてはよく知られている。熱力学が対象とする階層は原子・分子の集合体であるマクロな自然である。ミクロな力学法則がどのようにマクロな自然に現われるかを理解することが，我々の目的なのである。しかしながら，非平衡現象を扱うようになると，熱力学自体のなかにもいくつかの階層が存在するとしなければ，諸現象を統一的に理解できなくなる。例えば，古典的なBrown運動にもマクロな時間スケールの違いによってOrnstein-Uhlenbeck過程とWiener過程という代表的な階層構造がある[1]。

熱力学における階層構造は，すでに前世紀中頃にMaxwell[2]が過渡的現象の存在として認識していたものでもある。このことを熱力学的に定式化したのはMachlupとOnsager[3]が最初のようである。彼らの理論は，「熱力学的エントロピーは示量変数だけでなく散逸的流速にも依存する」という仮説によって特徴づけられる。散逸的流束の緩和時間に比して十分短い時間内での熱力学的現象では，流束と示量変数とは独立な変数であるかのような挙動を示す事が，彼らの仮説の根拠なのである。熱伝導現象を例にとってみよう。熱流qと温度匂配grad TはFourierの法則で記述するとすれば，「伝播速度が無限大」という矛盾に気づく。この困難を克服するには，定常値に達するまでの緩和時間τの存在を仮定してFourierの法則を

$$\frac{\partial}{\partial t} q + \frac{1}{\tau}(q + \kappa \operatorname{grad} T) = 0 \tag{1}$$

と一般化してみることである[4]。この方程式の解は

$$q(r, t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}s \kappa(t-s) \{-\operatorname{grad} T(r, s)\} \tag{2}$$

と近似してよい。すなわちFourierの法則をnon-Markov化したことに他ならない。このようなnon-Markov化は応答理論によって得られたものである。しかしながら，記憶効果

の熱力学的意味ということは，自明なものではない。また，上記の例での緩和時間についての微視的理論という課題もある。

熱い電子に関した計算機実験の結果をみると，過渡現象には(1)式のような定式化では捉えることのできない興味ある現象がある。電子のエネルギーは，(1)式で記述されるような単純な定常値への接近を示すが，drift velocity の方は，over-shoot 現象を示している。こうした現象の解析は Boltzmann 方程式を用いて試みられており，ある程度まで満足なものである[5)]。しかし，我々は，モデルによらない理論をめざしたい。

§2 Machlup-Onsager 理論

時間反転によって符号を変えない示量変数の組を $\alpha=(\alpha_1, \cdots \alpha_n)$ とする。散逸的流束の方は，$\dot{\alpha}$ であるとする。Machlup と Onsager[3)] は，エントロピーを次のように拡張した：

$$S=S[\alpha, \dot{\alpha}]=S_0-\frac{1}{2}\sum S_{ij}\alpha_i\alpha_j-\frac{1}{2}\sum m_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j \tag{3}$$

この理論によれば，α_i に共役な熱力学的力は

$$\xi_i=\frac{\partial S}{\partial \alpha_i}+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{\partial S}{\partial \dot{\alpha}_i}\right]=X_i+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}Y_i \tag{4}$$

と定義されることになり，現象論的な Onsager の式は

$$\sum_j R_{ij}\dot{\alpha}_j=\xi_i, \quad (R_{ij}=R_{ji}) \tag{5}$$

と書かれることになる。(5)式は，(3)，(4)式に注意すれば，(1)式と同じように時間の2階微分方程式である。

相反定理が成り立つとしたので，散逸函数が定義できる：

$$\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})=\frac{1}{2}\dot{\alpha}_{\mathrm{tr}}R\dot{\alpha}, \quad \Psi(\xi, \xi)=\frac{1}{2}\xi_{\mathrm{tr}}R^{-1}\xi \tag{6}$$

これらを用いると，entropy production は

$$\dot{S}(\alpha, \dot{\alpha})=2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})=2\Psi(\xi, \xi) \tag{7}$$

と表わすことができ，変分原理を証明することができる。

彼らは，熱力学的変数は Gaussian random variables であると要請し，path probability

という概念を導入した。この path probability は，entropy から決定される量（m 及び s），と不可逆過程を特徴づける量（R_{ij}）とで記述されることを示した。すなわち，joint probability $W[\alpha, \dot{\alpha}\,;\,\Delta t]$ は

$$
\begin{aligned}
k_{\mathrm{B}}\ln W = \{&S(\alpha, \dot{\alpha}\,;\,t) + S(\alpha+\Delta\alpha, \dot{\alpha}+\Delta\dot{\alpha}\,;\,t+\Delta t) \\
&- \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}\,;\,t)\Delta t - \Psi(\xi, \xi)\Delta t\}/2
\end{aligned}
\tag{8}
$$

で与えられる。Ornstein-Uhlenbeck 過程に対する “path prob.” が定義されることが示された。(8)式が，ゆらぎと不可逆過程とを結びつける基本的な概念である。

非線型不可逆過程に対して(8)式の原理を応用する試みは，中野[6]によって行なわれた。

§3　熱力学的関係式

我々の基本的仮定は，流れ $\dot{\alpha}$ も独立な熱力学的変数に加えることである。この事は，

$$
\mathrm{d}S = \sum X_i \cdot \mathrm{d}\alpha_i + \sum Y_i \cdot \mathrm{d}\dot{\alpha}_i \tag{9}
$$

を仮定したことに他ならない。この式は，一般化された Gibbs の方程式である。例えば，$\alpha_{i=0} = E$（内部エネルギー）とすれば，$X_{i=0} = T^{-1}$ となる。(9)式によれば，entropy production は

$$
\dot{S} = \sum X_i \cdot \dot{\alpha}_i + \sum Y_i \cdot \ddot{\alpha}_i \tag{10}
$$

と書けることになる。一方，Gibbs-Duhem の式は

$$
0 = S \cdot \mathrm{d}T - \sum \alpha_i \cdot \mathrm{d}(TX_i) - \sum \dot{\alpha}_i \mathrm{d}(TY_i) \tag{11}
$$

となる。

entropy production の表式を求めるためには，$\dot{\alpha}_i$ と $\ddot{\alpha}_i$ を X_i と Y_i の函数として表わさなければならない。それらは，線型過程ならば，Onsager-Casimir の相反関係

$$
\dot{\alpha}_j = \sum L^{(2)}_{ji} \cdot Y_i \tag{12a}
$$

$$
\ddot{\alpha}_j = \sum L^{(3)}_{ji} \cdot X_i + \sum L^{(4)}_{ji} \cdot Y_i \tag{12b}
$$

で与えられる。ただし，

$$L_{ij}^{(3)} = -L_{ji}^{(2)}, \quad L_{ij}^{(4)} = L_{ji}^{(4)} \tag{13}$$

が成り立っているとする。(12a) を Y_i に関して解いて，その結果を (12b) に代入すれば (5) 式に該当する方程式が導かれる。

一般には，散逸に関係する流れが，α_j の時間微分で表わされるとは限らない。そのような場合は，次のように記述することができる。示量変数を次のように表現する：

$$\alpha_j(t) = \int d^3x \rho(x, t) a_j(x, t) \tag{14}$$

ここで，$\rho(x, t)$ は粒子数密度であり，$a_j(x, t)$ は単位質量当りの密度である。$a_j(x, t)$ の balance 方程式は

$$\rho(x, t) D_t a_i(x, t) + \nabla \cdot J_i(x, t) = \sigma_i(x, t) \tag{15}$$

$$D_t = \partial_t + u(x, t) \cdot \nabla \qquad (u(x, t)\text{；流体力学的速度場}) \tag{16}$$

である。(15) 式の右辺は source term であり，Galilei 変換に関して不変な量である。(14) 式の時間微分は，次のように定義する：

$$\dot{\alpha}_j(t) = \int d^3x \rho(x, t) D_t a_i(x, t) \tag{17}$$

以上のことから，flux としては

$$b_j(x, t) = J_j(x, t) / \rho(x, t) \tag{18}$$

と定義するのがよいことが知れる。flux に対する balance equation は

$$P(x, t) D_t b_i(x, t) + \nabla \cdot \Pi_i(x, t) = \sigma_i'(x, t) \tag{19}$$

で与えられる。$\sigma_i'(x, t)$ は source term であり，Galilei 不変な量として定義されなければならない。

Entropy density は

$$S(t)=\int \mathrm{d}^3x\rho(x,\,t)S(x,\,t) \tag{20}$$

と定義され,

$$S(x,\,t)=S[a_i(x,\,t),\,b_i(x,\,t)] \tag{21}$$

と仮定すれば，Machlup-Onsager 理論が再構成される。Gibbs の関係式は,

$$\delta S(x,\,t)=\sum A_i(x,\,t)\delta a_i(x,\,t)+\sum B_i(x,\,t)\delta b_i(x,\,t) \tag{22}$$

$$A_i=\partial S/\partial a_i(x,\,t),\quad B_i=\partial S/\partial b_i(x,\,t) \tag{23}$$

で与えられる。Entropy の balance equation は

$$\rho(x,\,t)D_tS(x,\,t)+\nabla\cdot J_s(x,\,t)=\sigma_s(x,\,t) \tag{24}$$

$$J_s(x,\,t)=\sum A_i\cdot J_i(x,\,t)+\sum B_i\cdot \Pi_i(x,\,t) \tag{25}$$

$$\sigma_s(x,\,t)=\sum\{X_i\cdot J_j+Y_i\cdot \Pi_i\}+\sum\{A_i\cdot\sigma_i+B_i\cdot\sigma_i'\} \tag{26}$$

と書くことができる。(26)式で

$$X_i(x,\,t)=\nabla A_i(x,\,t),\quad Y_i(x,\,t)=\nabla B_i(x,\,t) \tag{27}$$

である点に注意されたい。[7)]

§4　微視的理論

Extended Irreversible Thermodynamics を微視的に構築するには，この数年間に著者[8)]が試みてきた，Kirkwood の time-smoothing の手法を利用することで可能である。それにはまず，Liouville-von Neumann eq. の形式解を次のように書く：

$$\ln\rho(t)=-\beta H-\sum A_j\cdot x_j(t)-\sum[iH,\,A_j]\cdot y_j(t) \tag{28}$$

ここで A_j と $[iH, A_j]$ とは Lie 代数を満たすとす。一般にはこれらの演算子の集合が閉じているためには，系には macro. と micro. の運動の自由度の数に関係し非常に大きな数の演算子を用いなければならないであろう。便宜上，$A_{j=0}$ を単位演算子とする。そうすれば，$x_0(t)$ が規格化定数ということになる。Liouville-von Neumann eq. が(28)式を解にもつための条件は

$$\dot{x}_j(t) = -\sum_{l=0} g_{jl} \cdot y_l(t), \quad \dot{y}_j(t) = -x_j(t) \tag{29}$$

が満たされることである。但し，g_{jl} は Lie 代数の構造因子であり，

$$[H, [\mathrm{i}H, A_j]] = \mathrm{i}\sum A_l \cdot g_{lj} \tag{30}$$

によって決定される。

形式解(28)から熱力学的記述に利用するためには，系統的に relevant な演算子を取り出す方法を確立しておかなければならない。そのための一つの方法が Kirkwood の方法である。我々は彼の開発した方法を初期時刻 t_0 に一度だけ用いることにする：

$$\ln D(t_0) = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}s \ln \rho(t_0 - s) \tag{31}$$

このようにする物理的意味は次の通りである。この time-smoothing によって，微視的なゆらぎの自由度などの irrelevant な運動の自由度を消去してしまうことである。すなわち，

$$\begin{aligned} X_j(t_0) &= \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}s x_j(t_0 - s) \neq 0, \quad (j=0, 1, \cdots, N) \\ &= 0, \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (j > N) \end{aligned} \tag{32}$$

$$\begin{aligned} Y_j(t_0) &= \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \mathrm{d}s y_j(t_0 - s) \neq 0, \quad (j=0, 1, \cdots, N) \\ &= 0, \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (j > N) \end{aligned} \tag{33}$$

我々の目的は，これらの条件を初期値として，(29)式を厳密に解くことである。

ここで，大切な点は，初期時刻 t_0 では $2N$ 個の演算子しか $D(t_0)$ に含まれていなくとも，$t > t_0$ では殆んどすべての演算子を用いることなしには $D(t)$ の正確な表式は得られないという点である。Irrelevant として捨て去った自由度が $t > t_0$ で生起することが entropy 生成の因となっている。これらのことを式で表現すると巨視的記述を可能にする density matrix は

$$D(t) = \exp\{-\beta H - \sum_{j=0}^{N} A_0 \cdot X_j(t) - \sum_{j=0}^{N} [\mathrm{i}H, A_j] \cdot Y_j(t) - \Phi(t)\}, \tag{33}$$

ただし，$\Phi(t)$ は次の方程式の retarded 解とする：

$$\dot{\Phi}(t) + [\mathrm{i}H, \Phi(t)] = \sum_{j=0}^{N} \{[\mathrm{i}H, A_j] \cdot X_j(t) + [\mathrm{i}H, [\mathrm{i}H, A_j]] \cdot Y_j(t)\} + \varepsilon(t), \tag{34}$$

$$\varepsilon(t) = \sum_{j=0}^{N} \left\{ A_j \cdot \dot{X}_j(t) + [\mathrm{i}H, A_j] \cdot \dot{Y}_j(t) \right\} \tag{35}$$

この $\varepsilon(t)$ を用いると，Gibbs-Duhem の式は $\mathrm{Tr}D(t)\varepsilon(t) = 0$ と表わすことができる。

表式(33)を用いると，輸送係数の相関函数表示が次のように得られる：

$$\beta\dot{\alpha}_j = -\sum_{l=0}^{N} \mathrm{Tr}D(t)[[\mathrm{i}H, A_l], \mathrm{i}A_j] \cdot Y_l(t) + \sum_{l=0}^{N} \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}s \Psi_{jl}(t, s) \cdot Y_l(s), \tag{36}$$

$$\Psi_{jl}(t, s) = \mathrm{i}\mathrm{Tr}D(t)[U(t, s), [\mathrm{i}H, [\mathrm{i}H, A_l]]\, U^{-1}(t, s), A_j] \tag{37}$$

$$\beta\ddot{\alpha}_j = -\sum_{l=0}^{N} \mathrm{Tr}D(t)[\mathrm{i}A_l, B_j] \cdot X_l(t) + \sum_{t_0}^{N} \int \mathrm{d}s \Xi_{jl}(t, s) \cdot Y_l(s) \tag{38}$$

$$\Xi_{jl}(t, s) = \mathrm{i}\mathrm{Tr}D(t)[U(t, s), [\mathrm{i}H, [\mathrm{i}H, A_l]]\, U^{-1}(t, s), [\mathrm{i}H, A_j]] \tag{39}$$

$U(t, s)$ は unitary な時間発展演算子である。

参考文献

1） 並木美喜雄他：研究会報告「進化の力学……」(1988).
2） Maxwell, C.: Phil. Tran. R. S **157**(1867) 49 (Dynamic Theory of Gases).
3） Machlup. S and Onsager, L.： Phys. Rev. **91**(1953) 1512.
4） 橋爪夏樹：固体物理 vol. 6 no. 9 (1971) ～ vol. 7 .no. 3 に解説がある。
5） D.X.Xing and C. S. Ting.: Phys. Rev. **35**(1987) 3971.
6） H. Nakano： Prog. Theor. Phys. **77**(1987) 880.
7） M. Ichiyanagi and K. Nisizima： J. Phys. Soc. Jpn. **58**(1989) 1182.
8） M. Ichiyanagi. J. Phys. Soc. Jpn. **59**(1990) no. 6 .